

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年9月22日 (22.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/087375 A1(51) 国際特許分類⁷:

B01J 38/00

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2004/003384

(22) 国際出願日: 2004年3月15日 (15.03.2004)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 石福金属興業株式会社 (ISHIFUKU METAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒101-8654 東京都千代田区内神田三丁目20番7号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 中津滋 (NAKATSU, Shigeru) [JP/JP]; 〒340-0002 埼玉県草加市青柳2丁目12番30号 石福金属興業株式会社 草加第一工場内 Saitama (JP). 横田幸尚 (YOKOTA, Tomonao) [JP/JP]; 〒340-0002 埼玉県草加市青柳2丁目12番30号 石福金属興業株式会社 草加第一工場内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 小田島平吉, 外 (ODAJIMA, Heikichi et al.); 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会館 小田島特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR RECOVERING NOBLE METAL FROM CATALYST DEVICE HAVING METAL CARRIER

(54) 発明の名称: 金属担体触媒装置からの貴金属回収方法

WO 2005/087375 A1

(57) **Abstract:** A method for recovering a wash coat carrying a noble metal component from a catalyst device having a metal carrier, which comprises treating the catalyst device having a metal carrier provided with a wash coat and, carried thereon, a catalyst component containing a noble metal with an aqueous mixed acid solution containing sulfuric acid and nitric acid. The method can be employed for separating and recovering a wash coat carrying a catalyst component containing a noble metal from the metal carrier of a used catalyst device having a metal carrier for use in the clarification of an exhaust gas from an internal combustion engine, without substantially crashing or dissolving said metal carrier with good efficiency.

(57) 要約: 本発明は、内燃機関の排気ガス浄化用等における使用済の金属担体触媒装置の金属担体から、該金属担体を実質的に破碎したり溶解したりすることなく、貴金属含有触媒成分担持ウォッシュコートを効率的に分離回収する方法を提供するものであり、その方法は、ウォッシュコートが設けられた金属担体と該ウォッシュコートに担持された貴金属を含有する触媒成分とからなる金属担体触媒装置を、硫酸及び硝酸を含有する混酸水溶液で処理することからなる。

明細書

金属担体触媒装置からの貴金属回収方法

技術分野

5 本発明は、使用済の金属担体触媒装置の金属担体から貴金属含有触媒成分担持
ウォッシュコートを分離回収し、さらに貴金属を回収する方法に関する。

背景技術

内燃機関の排気ガス浄化用触媒装置に用いられる触媒担体としては、セラミック
10 担体と金属担体とがある。

セラミック担体触媒装置から貴金属を回収する方法としては、塩酸、王水等による酸溶解が一般的である。しかしながら、この酸溶解法を金属担体触媒装置に適用すると、金属担体の溶解に多量の酸が必要となり、しかも溶解液から貴金属を効果的に分離することが困難であるという問題がある。

15 そのため、金属担体触媒装置からの貴金属の回収方法について、従来から各種の提案がなされている。

例えば、特開平8-266911号公報には、貴金属を担持した金属製ハニカム体からなる金属担体に酸素過剰炎をあてるにより、該ハニカム体を燃焼させ酸化物粒として落下させ粉碎した後、例えば磁選により酸化物を除去して貴金属を回収する方法が開示されており、また、特開平11-158563号公報には、金属担体触媒コンバータの金属担体を高温に加熱し、次いで該金属担体を冷水によって急速に冷却して該金属担体から貴金属を含有するウォッシュコート層を剥離することにより、金属担体触媒コンバータから貴金属を回収する方法が開示されている。

25 さらに、特開平8-34619号公報には、金属担体基材上に耐火性無機酸化物の層が形成され且つ該耐火性無機酸化物の層中に貴金属を含有する金属担体触媒を、30容量%以上の硫酸及び/又は磷酸の溶液中に浸漬し加熱して金属担体触媒の触媒層を溶解することによって、金属担体触媒を金属担体基材と触媒層とに分離し、溶解液及び触媒層の未溶解残渣中から貴金属を回収する方法が開示さ

れている。しかし、この方法では、酸溶液が触媒層の溶解に消費されている時には反応が穏やかに進行するが、触媒層が少なくなると金属担体基材が急激に溶解するため、触媒層の選択的分離が困難になる等の問題がある。

5 発明の開示

本発明の主たる目的は、内燃機関の排気ガス浄化用等における使用済の金属担体触媒装置の金属担体から、該金属担体を実質的に破碎したり溶解したりすることなく、貴金属含有触媒成分担持ウォッシュコートを効率的に分離回収する方法を提供することである。

10 本発明の別の目的は、分離回収された貴金属含有触媒成分担持ウォッシュコートから貴金属を回収する方法を提供することである。

本発明のさらに別の目的ないし特徴は、以下の説明から明らかとなるであろう。

15 本発明者らは、上記の如き目的を達成すべく銳意検討を重ねた結果、今回、使用済の金属担体触媒装置を硫酸と硝酸を含有する混酸水溶液で処理すると、金属担体を実質的に溶解することなく、金属担体から、貴金属含有触媒成分担持ウォッシュコートを容易に分離回収することができるを見出し、本発明を完成するに至った。

20 かくして、本発明は、ウォッシュコートが設けられた金属担体と該ウォッシュコートに担持された貴金属を含有する触媒成分とからなる金属担体触媒装置を、硫酸及び硝酸を含有する混酸水溶液で処理することを特徴とする金属担体触媒装置からの触媒成分担持ウォッシュコートの分離回収方法を提供するものである。

25 本発明は、また、上記の方法により分離回収された触媒成分担持ウォッシュコート及び回収した混酸水溶液から、それ自体既知の方法により貴金属を回収することを特徴とする金属担体触媒装置からの貴金属回収方法を提供するものである。

図面の簡単な説明

図1は、実施例1及び2で用いる方法を概略的に示すフローシートである。

以下、本発明の方法についてさらに詳細に説明する。

本発明の方法に従い処理される金属担体触媒装置としては、例えば、耐熱ステンレス鋼や鉄-クロム-アルミニウム合金のような耐熱性金属の箔で形成されたハニカム構造体のような金属担体の表面に、活性アルミナ、ジルコニア等の耐火性無機酸化物の多孔質層、すなわちウォッシュコートを形成し、該層に白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属からなる触媒成分を担持したもの、或いはかかる触媒成分担持金属担体を耐熱金属製外筒内に収容したもの等が挙げられる。これらは、一般に、自動車やボイラー等の各種内燃機関の排ガス浄化のために多く使用されており、自動車等の場合には廃車手続の後に廃棄され、そしてボイラー等の場合には触媒能が低下すると取り替えられている。

本発明は、かかる使用済の金属担体触媒装置を、硫酸と硝酸を含有する混酸水溶液で処理するものである。該混酸水溶液において、硫酸は主としてウォッシュコートに含まれるアルミナ等の金属酸化物を溶解し、ウォッシュコートを脆化させるのに役立ち、他方、硝酸は金属担体表面に酸化被膜を形成せしめて、金属担体が硫酸によって溶解されるのを抑制する、すなわち、金属担体を溶解から保護するのに役立つ。

しかし、本発明において使用される混酸水溶液中における硫酸及び硝酸の濃度は、厳密に制限されるものではなく、処理対象とする金属担体触媒装置の材質や形状等に応じて変えることができるが、一般には、硫酸は5～50重量%、好ましくは7.5～40重量%、さらに好ましくは10～30重量%の範囲内の濃度、そして硝酸は0.1～5重量%、好ましくは0.5～4重量%、さらに好ましくは1～3重量%の範囲内の濃度とすることができる。

上記混酸水溶液には、必要に応じて、任意成分として、例えば、磷酸、酢酸、テルモ酸、クエン酸、及びこれらの塩等を少量、好ましくは1～5重量%の範囲内の濃度で含有せしめることもできる。

前記の金属担体触媒装置の混酸水溶液による処理は、例えば、使用済の金属担体触媒装置を混酸水溶液中に浸漬することにより行うことができる。その際の該混酸水溶液の温度は特に制限されるものではないが、一般には、常温ないし約150°Cの範囲内の温度とすることができる。しかし、低温ではウォッシュコート

層の溶解に時間がかかるので、通常は約60～約100℃の温度で処理するのが好適である。また、処理時間も特に限定されないが、硝酸が消費されて金属担体表面に新たに酸化被膜が形成されなくなる前に反応を終了させるのが好ましい。なお、この混酸水溶液による処理は、必要に応じて、複数回繰り返して行っても

5 よい。

かくして、金属担体触媒装置の金属担体上の貴金属含有触媒成分担持ウオッシュユート層のかなりの部分は混酸中に溶解し、処理条件によってウオッシュユート層の一部が未溶解の状態で金属担体から剥離し、未溶解残渣の状態で混酸中に分離回収される。一方、金属担体は実質的に溶解されることなく、混酸水溶液から取り出すことができる。

10 以上の如くして分離回収される貴金属成分担持ウオッシュユートを溶解した状態で含有する、場合によって未溶解残渣を含む混酸水溶液は、次いで必要に応じて、通常の固一液分離手段によって、触媒成分担持ウオッシュユートを溶解含有する混酸水溶液と未溶解残渣とに分離した後、それぞれから、それ自体既知の貴金属回収方法、例えば「高純度技術大系」第3巻 高純度物質製造プロセス 第IV編 573～576頁（1997年12月12日、フジテクノシステム株式会社発行；横浜国立大学工学部物質工学科教授 大矢晴彦監修）に記載の方法に従い、貴金属を回収することができる。

20 具体的には、例えば、触媒成分担持ウオッシュユートを溶解含有する混酸水溶液から、該水溶液を水素や鉄粉等の還元性物質を用いて還元処理することにより、貴金属を析出させることができ、析出する貴金属は、必要に応じて、王水に溶解してさらに精製することができる。他方、未溶解残渣は、王水で該残渣を溶解させた後、その溶液から通常の方法（例えば沈殿分離法）で貴金属を回収することができる。

25 以上に述べた本発明の方法によれば、金属担体触媒装置を硫酸及び硝酸を含有する混酸水溶液で処理することにより、硫酸が金属担体上の触媒成分担持ウオッシュユート層を溶解するように作用するのと同時に、硝酸が金属担体表面に酸化被膜を形成するように作用して金属担体表面を硫酸による溶解から保護し、その結果、金属担体を実質的に溶解させることなく、金属担体から触媒成分担持ウオ

ツシユコートを効果的に分離回収することができる。

実施例

以下、本発明の方法を実施例によりさらに具体的に説明するが、これら実施例
5 は本発明の範囲を限定するためのものではないことを了解すべきである。

参考例 1

直径900mm、高さ1260mmの耐熱ステンレス鋼ハニカム体（以下、金属担体という；
容量800cc）に活性アルミナ140gをコートし、焼き付けた後、金属担体1個あたり
10 白金（Pt）0.3g、パラジウム（Pd）2.3g及びロジウム（Rh）0.3gを担持させるこ
とにより、金属担体触媒装置を作製した。

実施例 1

図1に示すフローシートに従い、参考例1で作製した金属担体触媒装置を、2
0重量%の硫酸及び2重量%の硝酸を含む水溶液中に浸漬し、80°Cで5時間処
15 理した。放冷後、金属担体（1）を上記水溶液から取り出し、該金属担体を水洗
し、その洗液を該水溶液と一緒にして、未溶解残渣を含む水溶液（2）を得た。
回収された金属担体は、活性アルミナをコートする前の金属担体と外観上同じで
あり、何ら溶解している形跡は認められなかった。

水溶液（2）を濾過して、未溶解残渣（3）と水溶液（4）に分離した後、水
20 溶液（4）に鉄（Fe）粉10gを加えて還元処理し、貴金属（Pt、Pd、Rh）成分（5）
を析出させ、回収した。次いで、この回収した貴金属成分（5）と未溶解残渣（3）
を王水中に投入し溶解させ、溶液化した貴金属成分（6）を得た。金属担体（1）
25 上に残留した貴金属成分及び溶液化した貴金属成分（6）のそれぞれをICP（誘導結合アルゴンプラズマ）発光分析法に従って分析し、Pt、Pd及びRhを定量した。
その結果を表-1に示す。

実施例 2

図1に示すフローシートに従い、参考例1で作製した金属担体触媒装置を、2
0重量%の硫酸及び2重量%の硝酸を含む水溶液中に浸漬し、80°Cで5時間処

理し、金属担体（1）を上記水溶液から取り出し、新たに調製した20重量%の硫酸及び2重量%の硝酸を含む水溶液中に浸漬し、再び80°Cで5時間処理した。放冷後、該金属担体を水洗し、その洗液を該水溶液と一緒にして、未溶解残渣を含む水溶液（2）を得た。回収された金属担体は、活性アルミナをコートする前の金属担体と外観上同じであり、何ら溶解している形跡は認められなかった。

水溶液（2）を濾過して、未溶解残渣（3）と水溶液（4）に分離した後、水溶液（4）に鉄（Fe）粉10gを加えて還元処理し、貴金属（Pt、Pd、Rh）成分（5）を析出させ、回収した。次いで、この回収した貴金属成分（5）と未溶解残渣（3）を王水中に投入し溶解させ、溶液化した貴金属成分（6）を得た。金属担体（1）上に残留した貴金属成分及び溶液化した貴金属成分（6）のそれぞれを実施例1と同様にして分析し、Pt、Pd、及びRhを定量した。その結果を表-1に示す。

比較例1

20重量%の硫酸及び2重量%の硝酸を含む水溶液の代わりに、20重量%の硫酸を含む水溶液を用い、且つ新たに調製した該水溶液中を用いて浸漬処理を3回繰り返して行う以外、実施例1と同様の操作を行った。その結果を表-1に示す。なお、浸漬処理によって金属担体（1）が一部溶解していることが確認された。

比較例2

20重量%の硫酸及び2重量%の硝酸を含む水溶液の代わりに、30重量%の硫酸及び5重量%の磷酸を含む水溶液を用い、且つ新たに調製した該水溶液中を用いて浸漬処理を3回繰り返して行う以外、実施例1と同様の操作を行った。その結果を表-1に示す。なお、浸漬処理によって金属担体（1）が一部溶解していることが確認された。

比較例3

20重量%の硫酸及び2重量%の硝酸を含む水溶液の代わりに、30重量%の磷酸を含む水溶液を用い、且つ新たに調製した該水溶液中を用いて浸漬処理を3

回繰り返して行う以外、実施例 1 と同様の操作を行った。その結果を表-1 に示す。なお、浸漬処理によって金属担体 (1) が一部溶解していることが確認された。

表-1

5

		P t	P d	R h
実施例 1	金属担体(1)に残留した貴金属成分(g)	0.02	0.30	0.06
	溶液化した貴金属成分 (6) (g)	0.27	1.99	0.23
	貴金属成分回収率 (%) ※	93.1	86.8	79.3
実施例 2	金属担体(1)に残留した貴金属成分(g)	0.00	0.00	0.00
	溶液化した貴金属成分 (6) (g)	0.31	2.33	0.31
	貴金属成分回収率 (%) ※	99.9	99.9	99.9
比較例 1	金属担体(1)に残留した貴金属成分(g)	0.08	0.61	0.16
	溶液化した貴金属成分 (6) (g)	0.21	1.74	0.17
	貴金属成分回収率 (%) ※	72.4	74.0	51.5
比較例 2	金属担体(1)に残留した貴金属成分(g)	0.13	1.00	0.15
	溶液化した貴金属成分 (6) (g)	0.16	1.32	0.14
	貴金属成分回収率 (%) ※	55.2	56.9	48.3
比較例 3	金属担体(1)に残留した貴金属成分(g)	0.24	1.90	0.27
	溶液化した貴金属成分 (6) (g)	0.06	0.43	0.05
	貴金属成分回収率 (%) ※	20.0	18.5	15.6

※ 貵金属成分溶液化率(%) =

$$\frac{\text{溶液化した貴金属成分(g)}}{\text{金属担体に残留した貴金属成分(g) + 溶液化した貴金属成分(g)}}$$

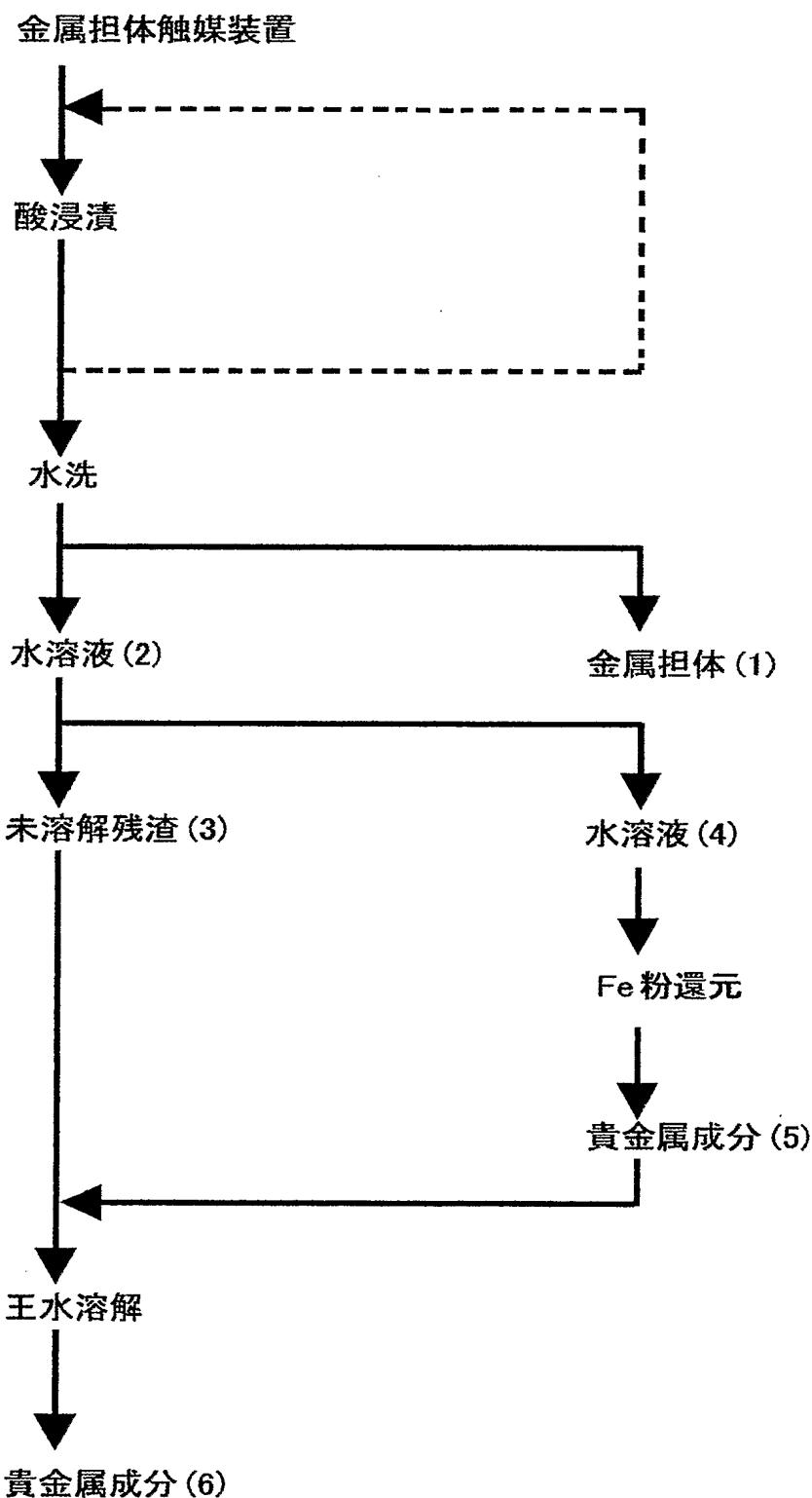
× 100

10

請求の範囲

1. ウオッシュコートが設けられた金属担体と該ウオッシュコートに担持された貴金属を含有する触媒成分とからなる金属担体触媒装置を、硫酸及び硝酸を含有する混酸水溶液で処理することを特徴とする金属担体触媒装置からの触媒成分担持ウオッシュコートの分離回収方法。
5
2. 混酸水溶液が、硫酸を5～50重量%の範囲内の濃度で、そして硝酸を0.1～5重量%の範囲内の濃度で含有する請求の範囲第1項に記載の方法。
3. 混酸水溶液が、硫酸を10～30重量%の範囲内の濃度で、そして硝酸を1～3重量%の範囲内の濃度で含有する請求の範囲第1項に記載の方法。
10
4. 混酸水溶液による処理を常温ないし約150℃の範囲内の温度で行う請求の範囲第1項に記載の方法。
5. 混酸水溶液による処理を約60～約100℃の範囲内の温度で行う請求の範囲第1項に記載の回収方法。
- 15 6. 請求の範囲第1～5項にいずれかに記載の方法により分離回収された触媒成分担持ウオッシュコート及び回収した混酸水溶液から、それ自体既知の方法により貴金属を回収することを特徴とする金属担体触媒装置からの貴金属の回収方法。

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003384

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J38/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J21/00-38/74, B01D53/86, B01D53/94, B09B3/00, C22B11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-34619 A (Cataler Kogyo Kabushiki Kaisha), 06 February, 1996 (06.02.96), Claims 1 to 4; example 6 (Family: none)	1-6
Y	Shogen NAKAHARA, "Muki Kagobutsu Sakutai Jiten", Kodansha Ltd., 10 June, 1997 (10.06.97), page 381	1-6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 June, 2004 (08.06.04)Date of mailing of the international search report
22 June, 2004 (22.06.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 B01J38/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 B01J21/00-38/74, B01D53/86, B01D53/94,
B09B3/00, C22B11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JST Plus (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 8-34619 A (キャタラー工業株式会社) 1996. 02. 06, 請求項1-4, 比較例6 (ファミリーなし)	1-6
Y	中原勝儀, 無機化合物・錯体辞典, 講談社, 1997. 06. 10, p. 381	1-6

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 06. 2004

国際調査報告の発送日

22. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

4G 3129

電話番号 03-3581-1101 内線 3416